UEBER EINIGE DERIVATE
DES
(1.2.4.)TRIMETHYLANTHRACHINON'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

CARL DREHER
AUS FREIBURG i. B.

FREIBURG I B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1888.

UEBER EINIGE DERIVATE
DES
(1.2.4.)TRIMETHYLANTHRACHINON'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

CARL DREHER
AUS FREIBURG i. B.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1888.

SEINER LIEBEN MUTTER

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0103

Nachdem K. Elbs und M. Beyer, im Anschluss an die mit Dimethylanthrachinonen ausgeführten Untersuchungen von Eyrich und Günther aus dem 1.2.4. Trimethylanthrachinon die entsprechende Anthrachinontricarbonsäure, nebst dem Trimethylanthracen dargestellt hatten, versuchte ich zu weiteren Derivaten desselben Anthrachinons zu gelangen.

Die bisher gewonnenen Monomethyl-, Dimethyl- und Trimethyl-Anthrachinone, ebenso wie die hieraus erhaltenen Anthrachinoncarbonsäuren, unterscheiden sich so wenig characteristisch von einander, letztere nicht einmal genügend in ihren Schmelzpunkten, dass in den weiteren Substitutionsproducten besser sich unterscheidende Derivate erhofft wurden. Leider wurde diese Hoffnung durch die wenig charakteristischen Eigenschaften der Producte nicht erfüllt.

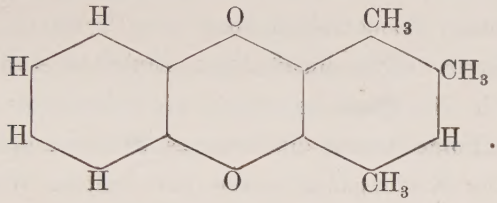
Meine Versuche waren zunächst darauf gerichtet, das Anthrachinon zu nitriren und aus den erhaltenen Nitroanthrachinonen durch Reduction die Amidoanthrachinone, ferner durch Oxydation der Nitroanthrachinone die entsprechenden Nitrotricarbonsäuren zu erhalten.

Leider waren sämmtliche erhaltene Producte sehr schwer krystallisirt zu gewinnen, so dass das Arbeiten sehr erschwert, und besonders die Genauigkeit der Analysen theilweise beeinträchtigt wurde. Dass die erhaltenen Nitro- und Amido-Trimethylanthrachinone schwer krystallisirt zu erhalten sein würden, war übrigens vorauszusehen, da es von sämmtlichen bis jetzt dargestellten substituirten Anthrachinonen allein gelungen war, das einfache Amidoanthrachinon gut zu krystallisiren.

Meine Versuche, das Trimethylanthrachinon zu sulfoniren, ergaben sehr ungünstige Resultate, da die Einwirkung der Schwefelsäure nur äusserst schwer vor sich ging.

Interessant waren insbesondere die zum Schlusse ausgeführten Untersuchungen über die Constitution des durch Reduction des Anthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak erhaltenen neuen Kohlenwasserstoffs. Durch ein neues Reductionsverfahren war es mir gelungen, bessere Ausbeute des von Beyer in seiner letzten Reduction erhaltenen Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 62° C. zu erhalten und über die Structur desselben durch Darstellung von Substitutionsproducten Aufschluss zu erlangen.

Darstellung des 1.2.4.Trimethylanthrachinons:



Das (1.2.4.)Trimethylanthrachinon wurde zuerst von Elbs und Beyer[1] dargestellt durch Condensation der nach der Gresly'schen[2] Methode durch Einwirkung von Phtalsäure-Anhydrid auf Pseudocumol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltenen:

Orthopseudocumoyl-Benzoësäure.

Bei der Condensation dieser Säure ergab sich folgende Methode als die ausgiebigste:

10 gr. reine, pulverisirte Säure wurden bei langsamer Erwärmung bis auf 60° C. allmälig in 100 ccm. concentrirte Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) unter Umschütteln eingetragen. Nach einigen Minuten ist bei 60° C. alle Säure gelöst. Die dunkel-kirschrothe Flüssig-

[1] Freiburger Dissert. 1887.

[2] Annal. d. Chem., Bd. 334, pag. 241.

keit wurde nun langsam bis auf 115° C. erwärmt und auf dieser Temperatur eine Stunde erhalten. Die in Farbe unveränderte Lösung wurde bis auf 80° C. abgekühlt und nun unter langsamer Wiedererwärmung bis auf 120° C. portionsweise bei 80, 90, 109 und 110° C. ca. 10 gr. Phosphorpentoxyd unter Umrühren eingetragen. Nachdem die Mischung noch zwei Stunden auf 120° C. erhalten, wurde dieselbe erkalten gelassen und dann unter fleissigem Umrühren in dünnem Strahl in Wasser gegossen. Das rohe Anthrachinon scheidet sich als feiner gelbbrauner Niederschlag ab.

Durch etwa einstündiges Einleiten von Wasserdampf in die Mischung wurde ein schnelleres Absitzen und in Folge dessen ein besseres Filtriren erzielt.

Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure längere Zeit ausgewaschen und dann mit einer concentrirten Sodalösung heiss digerirt, um anhaftende, Säuren in Lösung zu bringen. Nach einstündigem Erwärmen mit der Sodalösung heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, hinterblieb das rohe Anthrachinon als gelbliches Pulver.

Die Ausbeute an rohem Anthrachinon betrug im besten Falle 70 % der angewandten gereinigten Säure.

Zur weiteren Reinigung wurde das bei 100° C. gut getrocknete Pulver in rohem Xylol durch circa zweistündiges Kochen unter einem Rückflusskühler gelöst und heiss filtrirt. Das Filtrat, welches sich zur Krystallisation als nicht gesättigt genug erwies, wurde durch Abdestilliren des Xylols bis die Flüssigkeit ganz braunschwarz geworden und beim Erkalten eine Probe sofort gelbes Anthrachinon abschied, concentrirt. Die so ge-

sättigte Lösung schied schon nach etwa 10 Minuten auf Zusatz von etwas Alkohol eine dichte Masse kleiner gelber Nadeln von Anthrachinon aus. Nach eintägigem Stehen erstarrte die ganze Lösung zu einem gelbem Krystallbrei.

Die noch anhaftende Lösung wurde abgesaugt, die Krystalle dann mit ca. 80 % Alkohol zur Entfernung des Xylols wiederholt ausgewaschen und die Nadeln bei 100° C. getrocknet.

Nach 6—8maligem Ausziehen des rohen Anthrachinons mit Xylol und Einengung der Lösung wurde schliesslich alles Anthrachinon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 162° C. krystallisirt erhalten.

Die Ausbeute betrug 60—70 % des rohen Anthrachinons.

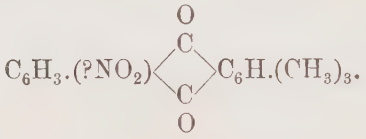
Der gut ausgezogene Rückstand wurde, um den Rest des darin noch etwa vorhandenen Anthrachinons zu gewinnen, nach Mischung mit trockenem Meersand sublimirt. Das Anthrachinon sublimirt in schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164° C.

Nitrirung des 1.2.4.Trimethylanthrachinons.

a. Mit Schwefelsäure und Kaliumnitrat.

Durch Nitrirung mit Schwefelsäure und Kalisalpeter wurde nach unten beschriebenem Verfahren erhalten ein:

Mononitrotrimethylanthrachinon:



5 gr. fein pulverisirtes Anthrachinon wurden bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 24° C.) in 100 gr. concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) durch Umschütteln gelöst und allmälig unter eifrigem Umrühren 2,2 gr. fein gepulverter Kalisalpeter eingetragen.

Die Temperatur der rothbraunen Lösung stieg dabei um etwa 10° C. bei unbedeutender Entwickelung von salpetriger Säure:

Nach einigem Stehen wurde das Gemenge vorsichtig in dünnem Strahl in viel Wasser gegossen, der schmutzig rosa-rothe Niederschlag filtrirt und gut mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde das röthliche Pulver zu krystallisiren versucht. Dasselbe war unlöslich in Petroläther, Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, leicht löslich in siedendem Benzol und Xylol, aber auch hieraus nur in ganz geringer Ausbeute als undeutlich krystallinische, gelbbraune Masse zu erhalten. Das so gereinigte Product schmolz bei 195° C. und sublimirte bei vorsichtigem Erhitzen unter Verkohlung des grössten Theils in kleinen gelben Nadeln, die bei 200° C. schmolzen.

Wegen zu geringer Ausbeute an gereinigtem Producte konnte eine Analyse desselben nicht gemacht werden; dasselbe erwies sich aber indirect aus der hieraus durch Oxydation gewonnenen und genau untersuchten Nitroanthrachinontricarbonsäure als ein:

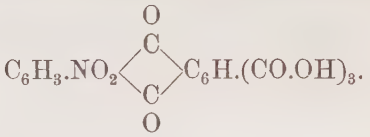
Mononitrotrimethylanthrachinon.

Da später ein zweites mit diesem isomeres Mononitroanthrachinon gewonnen wurde, habe ich zur Unterscheidung der beiden und der aus denselben gewonnenen Producte jeweils die Zahlen I resp. II angefügt.

Oxydation des Mononitrotrimethylanthrachinons I.

Durch Oxydation des obigen Mononitroanthrachinons gelangte ich nach der unten beschriebenen Methode zu einer:

Mononitroanthrachinontricarbonsäure:



Jeweils 2 gr. rohes Nitroanthrachinon wurden im zugeschmolzenen Rohr mit 25 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 sechs Stunden lang auf 220° C. erhitzt.

Die Säure schied sich in der Röhre beim Erkalten als gelbliche krystallinische Masse aus.

Dieselbe wurde durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Salpetersäure befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 50—55 % des angewandten Nitroanthrachinons.

Die Säure schmilzt bei 308—310° C. unter Zersetzung.

Aus allen ihren Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig war sie nur undeutlich krystallisirt zu erhalten.

Die mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,3215 gr. Substanz
0,6290 gr. CO_2 = 0,1715 gr. C = 53,34 %.

0,0530 gr. H_2O = 0,0059 gr. H = 1,6 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,0 %	53,34 %
H = 1,8 %	1,6 %.

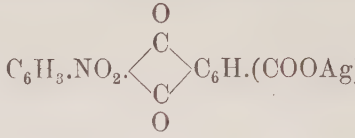
Die Stickstoffbestimmung ergab:

Angew. Säure: 0,2485 gr.
Barometerstand: 736 mm, Temperatur: 20° C.
Gefunden: Stickstoff = 5,6 Ccm = 0,00628 gr. = 3,22 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,64 %	3,22 %.

Die Säure verbrennt sehr schwer und wurde dieselbe deshalb zur Analyse vortheilhaft mit pulverisirtem Kupferoxyd innig gemengt.

Mononitroanthrachinontricarbonsaures Silber I:



0,5 gr. Säure wurden in heissem wässerigem Ammoniak gelöst und die rothe Lösung zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbad bis zur Trockene verdampft. Die dunkelrothe Masse wurde mit kaltem Wasser aufgenommen, um etwa frei gewordene Säure zu entfernen, filtrirt und die neutrale Lösung mit einer neutralen Silbernitratlösung bis keine Ausfällung mehr erfolgte versetzt.

Der orange-rothe Niederschlag des Silbersalzes wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat schied nach längerem Stehen immer noch etwas Silbersalz aus, welches in Wasser also etwas löslich ist.

Das trockene Salz schwärzt sich am Lichte nur langsam, zersetzt sich aber schon theilweise bei 105—110° C.

Die Wasserbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab keinen Krystallwassergehalt.

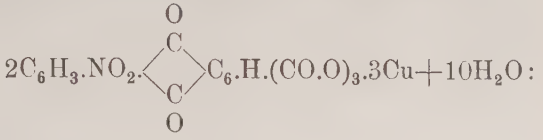
Silberbestimmung:

Durch vorsichtiges Abglühen des lufttrockenen Salzes wurde erhalten aus:

0,2675 gr. Silbersalz
0,1190 gr. Ag, entsprechend
44,9 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 45,6 %	44,9 %.

Mononitroanthrachinontricarbonsaures Kupfer I:



Die auf gleiche Weise wie beim Silbersalz erhaltene neutrale Ammoniumsalzlösung wird warm mit einer concentrirten Kupfersulfatlösung versetzt. Die heisse gelbgrüne Lösung scheidet beim Erkalten das Kupfersalz als kleine, **grüne** Nadeln aus, die sich beim Erwärmen wieder auflösen.

In überschüssigem Ammoniak lösen sie sich mit smaragdgrüner Farbe.

Krystallwasserbestimmung:

0,2140 gr. lufttrockenes Salz ergaben andauernd bis zu constantem Gewicht auf 110—115° C. erhitzt

0,040 gr. Wasserverlust = 18 %,

entsprechend: 10 Mol. H_2O.

Die grüne Farbe des krystallwasserfreien Salzes ist etwas blässer.

Kupferbestimmung:

0,1740 gr. krystallwasserfreies Salz wurden in einem Porzellantiegel vorsichtig abgeglüht und das Abglühen auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure mehrmals wiederholt.

Gefunden: 0,0405 gr. CuO = 0,0323 gr. Cu = 18,6 % Cu.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 19,8 %	18,6 %.

Zur Kenntniss einiger anderer Salze der Säure wurden verschiedene Proben der neutralen Ammoniumsalzlösung heiss mit diversen concentrirten Metallsalzlösungen versetzt.

Auf Zusatz von: **Strontiumnitrat**lösung zur heissen Ammoniumsalzlösung fand keine Ausfällung statt und blieb die gelbe Lösung auch beim Erkalten klar.

Das Strontiumsalz war also wasserlöslich.

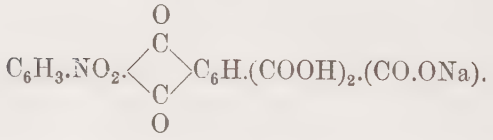
Chlorbaryumlösung rief erst beim Erkalten eine Ausscheidung des **Baryumsalzes** als gelben deutlich krystallinischen Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen wieder löste.

Das mit **Chlorcalcium** erhaltene Calciumsalz war dem Baryumsalz analog schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser.

Bleinitrat erzeugt schon heiss eine Fällung des Bleisalzes als gelben Niederschlag.

Nickelchlorür ergab auch kalt eine gelbe, **Cobaltchlorür** eine rothe Salzlösung.

Primäres mononitroanthrachinontricarbonsaures Natron I:



Eine abgewogene Menge pulverisirter Säure wurde mit der auf primäres Salz genau erforderlichen Menge einer verdünnten Sodalösung von genau bekanntem Gehalt an reiner Soda anhaltend gekocht. Die gesammte

Säure ging in Lösung, das Salz konnte jedoch nur durch Eindampfen zur Trockene erhalten werden, da es in kaltem Wasser gelöst blieb und sich nicht als krystallisationsfähig erwies.

Beim Abdampfen hinterbleibt dasselbe als hellrothe glänzende Kruste, welche beim Trocknen bis auf 120° C. keine Veränderung erleidet.

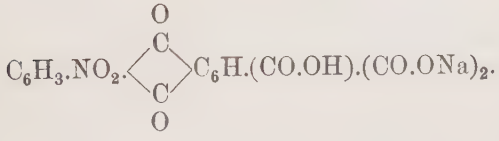
Natriumbestimmung:

0,2840 gr. bei 120° C. getrocknetes Salz wurden im Platintiegel langsam abgeglüht, bis die erkaltete Masse weiss wird.

Gefunden: Na_2CO_3. 0.0312 gr. Na = 4,9 %.

Berechnet:	Gefunden:
5,7 %	4,9 %.

Secundäres mononitroanthrachinontricarbonsaures Natron I:



Die Darstellung geschah wie beim primären Salz durch Lösung der Säure in der entsprechenden Menge Sodanormallösung und Eindampfen der Lösung zur Trockene. Das Salz wurde erhalten als purpurrothe, glänzende Masse von etwas dunklerer Farbe wie das primäre.

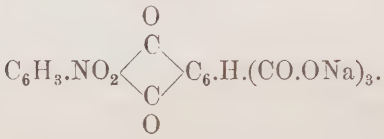
Natriumbestimmung:

Durch vorsichtiges Abglühen von 0,3120 gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes wurden erhalten:

0,0755 gr. Na_2CO_3 = 10,6 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
10 %	10,6 %.

Tertiäres mononitroanthrachinontricarbonsaures Natron I:

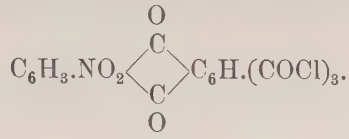


Das Salz wurde erhalten durch Neutralisation einer berechneten Menge Normalsodalösung mit der Säure und Eindampfen der rothen Lösung als dunkelblutrothe Kruste.

Von der Basebestimmung nahm ich Abstand, da das tertiäre Silbersalz schon analysirt war.

Die Versuche, aus dem primären und secundären Natriumsalz durch Fällung der kalten Lösungen mit neutraler Silbernitratlösung die entsprechenden primären und secundären Silbersalze zu erhalten, ergaben immer röthliche Niederschläge, deren Analysen aber stets auf tertiäres Salz stimmten und es gelang mir auch den Nachweis zu liefern, dass eine Umsetzung in der Weise stattgefunden und regenerirte Säure in Lösung gegangen war. Der Nachweis der freien Säure geschah auf folgende Weise. Das Filtrat der Fällung des primären Natriumsalzes mit Silbernitrat wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Der Benzolauszug der Verdunstung überlassen, hinterliess eine reichliche Menge freie Säure.

Chlorid der Mononitroanthrachinontricarbonsäure I:



Zur Darstellung des Säurechlorids wurden 2 gr. fein pulverisirtes Säure mit 5 gr. Phosphorpentachlorid innig gemengt und das Gemisch im Oelbade bei Durchleitung eines Stromes von trockner Kohlensäure langsam bis auf 150° C. erhitzt. Nach Aufhören der Salzsäureentwicklung wurde das erkaltete Product mit Chloroform ausgeschüttelt und zur Zersetzung des Ueberschusses von Phosphorpentachlorid die Lösung mit etwas Wasser geschüttelt.

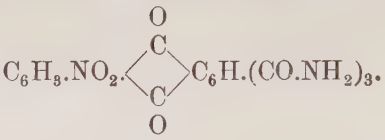
Nachdem das Wasser durch Schütteln und Stehen mit Chlorcalcium wieder entzogen, wurde die Chloroformlösung der Verdunstung überlassen. Das Säurechlorid hinterblieb als gelbe, wachsartige Masse, die auf Thonteller gebracht, zu einer gelben, pulverigen Masse erstarrte. Dieses Chlorid schmolz bei 240° C. und war durch Umkrystallisiren nicht krystallisirt zu erhalten.

Die Chlorbestimmung wurde durch Kochen des Chlorids mit einer Lösung von chlorfreiem Aetzkali und Fällung des Chlorkaliums mit Silbernitrat ausgeführt.

0,2015 gr. Säurechlorid ergaben
0,1405 gr. AgCl, oder
0,04614 gr. Cl =
22,9 %.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,1 %	22,9 %.

Amid der Mononitroanthrachinontricarbonsäure I:



Das Amid wurde auf folgende Weise gewonnen:

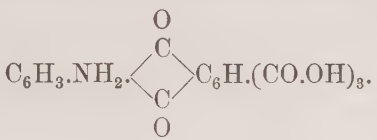
1 gr. Säurechlorid wurde in siedendem trockenen Benzol gelöst und trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Nach etwa einhalbstündiger Einwirkung wurde filtrirt und die Lösung der freien Verdunstung überlassen. Es hinterblieb eine braune, harzige Masse, die auch bei Umkrystallisirung aus Chloroform nicht besser zu erhalten war.

Der schlechten Ausbeute wegen musste von einer Analyse des Amids abgesehen werden.

Reduction der Mononitroanthrachinontricarbonsäure I:

Die Reduction dieser Mononitroanthrachinontricarbonsäure nach nachstehendem Verfahren ergab die entsprechende:

Monoamidoanthrachinontricarbonsäure I:



2 gr. Säure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und langsam unter Umschütteln ohne Erwärmung eine Lösung von 4 gr. Zinnchlorür in 40procentiger Kalilauge zugesetzt. Die 4 gr. Zinnchlorür entsprechen annähernd dem zur Reduction der Nitrogruppe berechneten Menge.

Die hellrothe Lösung färbte sich nach kurzer Zeit grün, welche Farbe aber gleich darauf bleibend in eine dunkelkirschrothe überging.

Auf Ansäuerung der rothen Lösung mit Salzsäure bis zur eben saueren Reaction fiel ein brauner Niederschlag aus, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure ein tief dunkelblaues Pulver ergab.

Das blaue Product löste sich schwer mit schmutzig-grüner Farbe in kalter concentrirter Schwefelsäure. Erwärmung mit der Schwefelsäure hatte eine Zerstörung der Substanz unter starker Entwicklung von schwefliger Säure zur Folge.

Die anfänglich schön blaue Lösung des Reductionsproductes in wässeriger Kalilauge nimmt nach kurzer Zeit eine intensiv rothe Färbung an und war aus der Lösung mit Salzsäure sowie Essigsäure eine Fällung nicht zu erhalten, sondern die Lösung behielt unverändert die rothe Farbe.

Versuche, die blaue Substanz rein zu fassen, gelangen nicht, sondern selbst mit vollkommen trockenen Lösungsmitteln, wie ganz absolutem Alkohol, sowie absolutem Aether wurden alsbald roth werdende Lösungen erhalten, die nach Abdunsten eine rothe Masse hinterliessen. Die blaue wie die durch Umkrystallisiren erhaltenen rothen Substanzen ergaben beim Abglühen alle einen starken Zinnrückstand.

Zur Entfernung des Zinns wurde die mit Salzsäure stark angesäuerte alkoholische rothe Lösung des blauen Products, wiederholt bis keine Ausfällung von Zinnsulfür mehr erfolgt, heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Zur totalen Ausfällung war 3—4tägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff erforderlich.

Die rothe zinnfreie Lösung wurde auf wiederholte Verdünnung mit Wasser immer wieder eingeengt und hinterblieb beim Verdunsten über Schwefelsäure der von Salzsäure auf diese Weise befreiten Lösung die reine Amidoanthrachinontricarbonsäure in dunkelrothen Blättchen, die bei 210° C. schmelzen.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

In wässeriger Kalilauge löst sie sich die reine Säure mit dunkelrother Farbe und fällt aus dieser Lösung mit Essigsäure als fleischrother Niederschlag.

Die Ausbeute an reiner Amidosäure betrug blos 10 % der angewandten Nitrosäure und musste der geringen erhaltenen Menge wegen von der Darstellung von Salzen Abstand genommen werden.

Eine Probe der heissen wässerigen Säurelösung ergab auf Zusatz von Platinchloridlösung nach dem Erkalten einen rothen, deutlich krystallinischen Niederschlag, jedenfalls des Platindoppelsalzes.

Die mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,2830 gr.

Gefunden: 0,5925 gr. CO_2 = 0,1616 gr. C = 57,1 %.

0,0611 gr. H_2O = 0,0068 gr. H = 2,4 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,5 %	57,1 %
H = 2,5 %	2,4 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2260 gr.

Gefunden: Stickstoff 7,4 Ccm = 3,2 %.

Barometerstand: 736 mm, Temperatur: 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,7 %	3,2 %.

Reduction des Mononitrotrimethylanthrachinon I.

Die Versuche das Mononitroanthrachinon I zu reduziren, wurden ausgeführt in saurer wie in alkalischer Lösung:

In **saurer** Lösung durch Auflösung des Anthrachinons in heissem Eisessig und Kochen auf Zusatz von Zinn und etwas concentrirter Salzsäure; in **alkalischer** Lösung durch Suspendirung der fein gepulverten Substanz in einer Lösung von Zinnchlorür in ca. 40 % Kalilauge und mässiges Erwärmen.

Nach beiden Methoden verlief die Reaction analog. Nachdem sich anfänglich die Mischungen tief roth färbten, was auf eine intermediäre Bildung eines Amidoanthrachinons schliessen liess, entstand nach längerer Einwirkung als Endproduct ein gelbbraunes Pulver. Dasselbe sublimirt nicht und konnte nur unausgiebig durch Lösung in siedendem Benzol und Fällung mit Alkohol als gelbe Kruste erhalten werden, die bei 235° C. unter Verkohlung schmolz.

Die mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungen der Substanz ergaben keine hinreichenden genauen Resultate, um auf eine sichere Constitution schliessen zu können; jedenfalls in Folge der ungenügenden Reinheit der durch die Lösungsmittel nicht krystallisirt zu erhaltenden Substanz.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,3420 gr.
Barometerstand: 732 mm, Temperatur: 14° C.
Gefunden: Stickstoff: 17,8 Ccm = 0,0202 gr. = 5,9 %.

B. Nitrirung des Trimethylanthrachinons mit rauchender Salpetersäure.

Die Versuche, mit rauchender Salpetersäure zu nitriren, ergaben, wie in der Folge zu ersehen ist, von den mit Schwefelsäure und Kaliumnitrat erhaltenen verschiedene Producte und waren diese noch abhängig von der Concentration der angewandten Säuren.

Die zuerst benützte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,54 bei 0° C., von welcher ich einen kleinen Posten von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt durch Herrn Dr. C. Richter in Freiburg erhalten hatte, stund mir leider nur kurze Zeit zu Gebote und war dieselbe später auch nicht mehr zu erlangen.

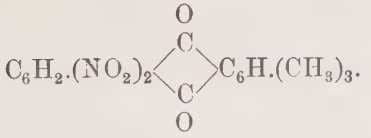
Die Untersuchungen über die mit dieser Säure erhaltenen Nitrokörper musste deshalb beschränkt bleiben.

Dagegen wurden die mit der schwächeren Säure vom spec. Gew. 1,52 angestellten Versuche erschöpfend zu Ende geführt.

Nitrirung des Trimethylanthrachinons mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,54.

Durch Nitrirung mit der stärkeren Säure spec. Gew. 1,54 wurde nach dem unten angeführten Verfahren erhalten ein:

Dinitrotrimethylanthrachinon:



In 100 Ccm rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,54 wurden unter Eiskühlung durch Umrühren 2 gr. fein pulverisirtes Anthrachinon gelöst. Nach etwa 6stündigem Stehen wurde die braungelbe Lösung unter Umrühren in viel Wasser gegossen und der sich ausscheidende ziegelrothe Niederschlag absitzen gelassen. Derselbe wurde alsdann filtrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen.

Das so erhaltene rohe Dinitrotrimethylanthrachinon war unlöslich in Alkohol, Aether und Petroläther; löslich in heissem Eisessig, Benzol und Xylol, aber aus allen Lösungsmitteln nicht krystallisirt zu erhalten.

Das so gereinigte dunkelgelbe Product schmolz zwischen 240—260° C. unter Verkohlung.

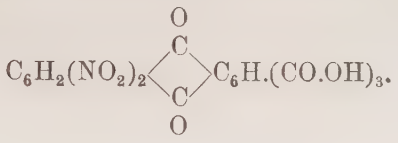
Ein Sublimationsversuch ergab blos Zersetzung.

Die direkte Untersuchung des Dinitrotrimethylanthrachinons unterblieb und wurde dadurch, dass durch Oxydation eine Dinitrotricarbonsäure erhalten wurde, dessen Zusammensetzung hinlänglich bestimmt.

Oxydation des Dinitrotrimethylanthrachinons.

Durch Oxydation des rohen Dinitroanthrachinons erhielt man nach untenbeschriebenen Verfahren eine:

Dinitroanthrachinontricarbonsäure:



Je 2 gr. des rohen Nitroproductes wurden im zugeschmolzenen Rohr mit 25 Ccm Salpetersäure spec. Gew. 1,1 sechs Stunden lang auf 210—220° C. erhitzt.

Nach Ablassen des Drucks schied sich die Säure beim Erkalten langsam als gelbes krystallinisches Pulver aus.

Die Säure war leicht löslich in Alkohol und Aether, Eisessig und Benzol, aber aus keinem Lösungsmittel beim Eindunsten deutlich krystallisirt zu erhalten.

Sie fing bei 340—360° C. unter Zersetzung an zu schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 40 % des angewandten rohen Dinitroanthrachinons.

Die mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,2140 gr.

Gefunden: 0,3515 gr. CO_2 = 0,0958 gr. C. = 44,8 %.

0,0212 gr. H_2O = 0,00235 gr. H = 1,1 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,1 %	44,8 %
H = 1,4 %	1,1 %.

Stickstoffbestimmung:

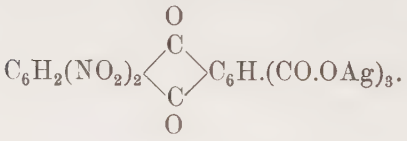
Angewandte Substanz: 0,2420 gr.

Gefunden: Stickstoff: 12,1 Ccm = 5,6 %.

Barometerstand = 735 mm, Temperatur = 18° C.

Berechnet:	Gefunden:
5,8 %	5,6 %.

Dinitroanthrachinontricarbonsaures Silber:



Das Silbersalz wurde erhalten durch Fällung der auf bereits früher beschriebenen Weise gewonnenen neutralen Ammoniumsalzlösung mit neutraler Silbernitratlösung als purpurrother, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser etwas löslich ist. Das Salz zersetzt sich schon bei 110° C. und wurde zur Analyse

zuerst über Schwefelsäure und dann vorsichtig bei 105° C. getrocknet. Das trockene Salz färbt sich am Sonnenlicht langsam dunkler.

Silberbestimmung:

0,2865 gr. bei 105° C. getrocknetes Salz wurden vorsichtig abgeglüht, bis der Rückstand einen reinen Silberglanz zeigte.

Es wurden erhalten:

0,1245 gr. Ag = 43,4 % Ag.

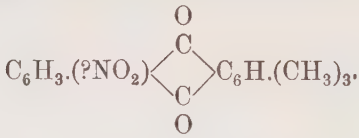
Berechnet:	Gefunden:
43,2 %	43,4 %.

Durch vorstehende Analysen war der kleine Vorrath an Säure erschöpft und konnten andere Salze nicht mehr dargestellt werden.

Nitrirung des Trimethylanthrachinons mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52.

Durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 wurde nach untenstehendem Verfahren erhalten ein **zweites:**

Mononitrotrimethylanthrachinon:



5 gr. Anthrachinon wurden fein zerrieben und unter Eiskühlung durch Schütteln in 100 Ccm. rauchender Salpetersäure spec. Gew. 1,52 gelöst. Nach 6stündigem Stehen wurde die braune Lösung unter regem Umrühren in viel Wasser gegossen. Der sich ausscheidende blassrothe Niederschlag wurde nach einigem Stehen filtrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene Nitroproduct war unlöslich in Alkohol, Aether und Petroläther, löslich in heissem Eisessig, Benzol und Xylol, aber aus allen Lösungsmitteln nur schlecht krystallisirt in geringer Menge als gelb-

braune Masse zu erhalten, die bei 170—188° C. unter Zersetzung schmolz.

Ein Sublimationsversuch ergab blos Verkohlung.

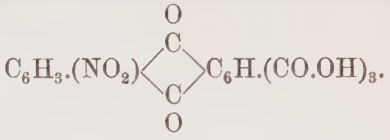
Die Zusammensetzung dieses Nitroproductes wurde in Folge der Unmöglichkeit, die Substanz genügend rein zu bekommen, ebenfalls indirect durch Oxydation bestimmt.

Dadurch, dass eine zweite Mononitrotricarbonsäure erhalten wurde und zwar eine Nitrosäure, die ein gegen die erste verschiedenes Verhalten zeigte, war nachgewiesen, dass das Product ein isomeres, zweites Mononitrotrimethylanthrachinon sein musste.

Oxydation des 2ten Mononitrotrimethylanthrachinons.

Die Oxydation ergab nach unten beschriebenem Verfahren eine **zweite:**

Mononitroanthrachinontricarbonsäure:



Je 2 gr. rohes Nitroanthrachinon wurden wie bei den vorhergehenden Säuren mit 25 Ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 im zugeschmolzenen Rohr auf 210—220° C. sechs Stunden erhitzt.

Die Säure fand sich vor als gelbliches, krystallinisches Pulver und zwar zum Unterschied gegen die Dinitrosäure in der noch warmen Röhre schon fast vollständig ausgeschieden.

Dieselbe ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, krystallisirt hieraus aber nur undeutlich.

Sie schmilzt bei 360—370° C. unter Zersetzung.

Die mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung ergab für:

0,2645 gr. Substanz
0,5120 gr. CO_2 = 0,1396 gr. C = 52,8 %.

0,0355 gr. H_2O = 0,00395 gr. H = 1,5 %.

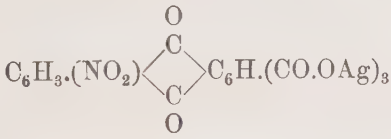
Berechnet:	Gefunden:
C = 53,0	52,8 %
H = 1,8	1,5 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2464 gr.
Gefunden: Stickstoff: 7,9 Ccm = 3,4 %.
Barometerstand: 750 mm, Temperatur 18° C.

Berechnet:	Gefunden:
3,7 %	3,4 %.

Mononitroanthrachinontricarbonsaures Silber II:



Das Silbersalz entstund durch Fällung der kalten, neutralen Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat als rother, krystallinischer Niederschlag.

Das Salz ist in Wasser etwas löslich, schwärzt sich langsam am Lichte und zersetzt sich theilweise schon bei 105° C.

Silberbestimmung:

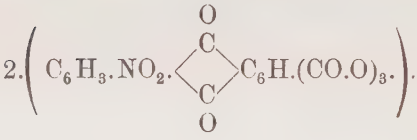
0,2600 gr. bei 100° C. getrocknetes Salz wurden vorsichtig abgeglüht und ergaben:

0,1175 gr. Ag =

45,2 %.

Berechnet:	Gefunden:
45,8 %	45,2 %.

Mononitroanthrachinontricarbonsaures Kupfer II:



Das Kupfersalz fällt aus der heissen, neutralen Ammoniumsalzlösung mit Kupfersulfatlösung in **rothen**, feinen Nadeln aus, die sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak mit schön rother Farbe wieder auflösen.

Krystallwasserbestimmung:

0,2825 gr. lufttrockenes Salz ergaben bis zu constantem Gewicht auf 120° C. erhitzt,

0,0698 gr. Wasserverlust, das sind 21,7 % oder 12 Mol. Krystallwasser.

Kupferbestimmung:

Zu diesem Zwecke wurden 0,2213 gr. von Krystallwasser befreites Salz vorsichtig unter wiederholtem Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure abgeglüht.

Es wurden erhalten:

0,0545 gr. CuO = 0,0434C gr. Cu = 19,6 %.

Berechnet:	Gefunden:
19,9 %	19,6 %.

Zur Kenntniss einiger übrigen Salze der Säure wurden diverse Proben der neutralen Ammoniumsalzlösung mit concentrirten Metallsalzlösungen heiss versetzt.

Es entstand auf Zusatz von:

Strontiumnitrat das Strontiumsalz, sich beim Erkalten in rothen Blättchen ausscheidend, die sich beim Erwärmen wieder lösen;

Chlorbaryum sofort in heisser Lösung ein rother Niederschlag, der sich beim Erkalten vermehrte;

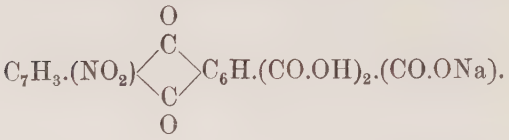
Chlorcalcium nach dem Erkalten das Calciumsalz in rothen Blättchen, heiss gelöst bleibend;

Cobaltchlorür eine rothe Lösung auch in Kälte das Salz gelöst lassend;

Nickelchlorür eine rothbraune Lösung, das Salz beim Erkalten in rothbraunen Blättchen abscheidend;

Bleinitrat schon heiss ein gelber Niederschlag des Bleisalzes.

Primäres mononitroanthrachinontricarbonsaures Natrium I:



Eine genau abgewogene Menge pulverisirter Säure wurde durch anhaltendes Kochen in der berechneten Menge Sodalösung von bestimmtem Gehalt an kohlensaurem Natrium gelöst und die klare Lösung langsam zur Trockene verdampft.

Das Salz bildet eine glänzende, hellrothe Kruste.

Natriumbestimmung:

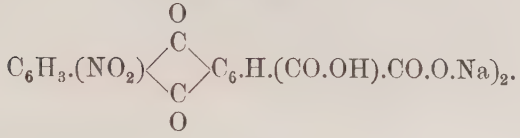
Das bei 110° C. scharf getrocknete Salz wurde im Platintiegel langsam abgeglüht, bis zum Weisswerden des Rückstandes.

Es ergaben:

0,2325 gr. Salz
0,0300 gr. Na_2CO_3 = 0,01302 gr. Na = 5,6 % Na.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 5,7 %	5,6 %.

Secundäres mononitroanthrachinontricarbonsaures Natrium II:



Das Salz wurde erhalten durch Kochen der abgewogenen Menge Säure mit der auf secundäres Salz berechneten Menge Normalsodalösung und Eindampfen der Lösung als lebhaft rothe, glänzende Kruste.

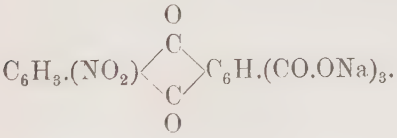
Natriumbestimmung:

0,2265 gr. bei 120 ° C. getrocknetes Salz ergaben beim Abglühen:

0,0553 gr. Na_2CO_3 = 0,02399 gr. Na = 10,6 %.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 10,7 %	10,6 %.

Tertiäres mononitroanthrachinontricarbonsaures Natrium II:



Das tertiäre Salz wurde erhalten durch Eindampfen der Lösung der Säure in der berechneten Menge Sodanormallösung als dunkelrother Rückstand.

Die Natriumsalze waren stufenweise von primär zu tertiär dunkler in Farbe.

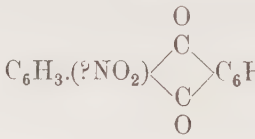
Von der Basenbestimmung wurde abgesehen, da das tertiäre Silbersalz schon analysirt war.

Durch Fällung der kalten Lösungen der primären und secundären Natriumsalze auch dieser Säure mit Silbernitrat wurde analog den Versuchen bei der ersten Säure nur tertiäres Silbersalz erhalten, was die Analysen mit Genauigkeit ergaben.

Die frei gewordene Säure wurde nach der früher beschriebenen Methode auch hiebei nachgewiesen.

Die verschiedenen Eigenschaften der Salze insbesondere der Kupfersalze der beiden Mononitroanthrachinontricarbonsäuren lassen bestimmt auf Isomerie der beiden Säuren durch verschiedene Stellung der Nitrogruppe schliessen, was in der Folge durch das verschiedene Verhalten bei den Reductionsversuchen noch bestätigt wird.

Chlorid der 2. Mononitroanthrachinontricarbonsäure II:



Die Darstellung erfolgte wie bei der ersten Säure durch Mengen der berechneten Mengen pulverisirter Säure und Phosphorpentachlorid, Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 150° C. und Ausziehen des Reactionsgemisches mit Chloroform.

Das Chlorür bildet eine gelbe Masse, die jedoch vergeblich zu krystallisiren versucht wurde.

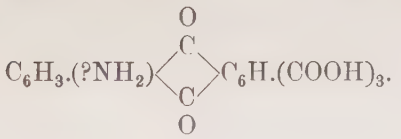
Durch diese Krystallisationsversuche war die Ausbeute so gering geworden, dass von einer Chloranalyse wie von der Ueberführung in das Säureamid abgesehen werden musste.

Die gereinigte Masse zeigte den Schmelzpunkt 110° C.

Reduction der 2ten Mononitroanthrachinontricarbonsäure.

Durch Reduction der Säure nach folgender Methode entstand eine

Monamidoanthrachinontricarbonsäure II:



3,7 gr. Säure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und hiezu allmälig unter Umschütteln eine Lösung von 16 gr. Zinnchlorür in etwa 150 Ccm 40 % Kalilauge zugegeben. Die 16 gr. Zinnchlorür entsprechen annähernd der zur Reduction durch die Formel:

$$SnCl_2 + 2H_2O$$

benöthigten Menge. Das Gemenge wird etwa eine Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

Die dunkelkirschrothe Lösung wurde mit Salzsäure eben angesäuert, das ausfallende rothe Product mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst und auf Zusatz von etwas Salzsäure zur Fällung alles Zinns als Schwefelzinn unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Behandeln mit Schwefelwasserstoff wird so lange fortgesetzt bis aus der wiederholt filtrirten Lösung keine Ausfällung mehr erfolgt. Die stark saure Lösung wird dann unter häufiger Verdünnung mit Wasser wiederholt eingeengt, um die überschüssige Salzsäure zu vertreiben und die stark eingeengte Lösung über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen.

Die Amidosäure wurde schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol in tief dunkelrothen Blättchen erhalten. Dieselben sind leicht löslich in Waser und Alkohol mit dunkelrother, in Kalilauge mit rother, in Salzsäure mit gelber Farbe und schmelzen bei 255° C.

Die Ausbeute an Amidosäure betrug blos 15—20 % der angewandten Nitrosäure und war in Folge dessen die erhaltene Menge so gering, dass nach den Analysen zur Darstellung von Salzen nichts erübrigt werden konnte.

Die heisse concentrirte wässerige Säurelösung ergab mit Platinchloridlösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, jedenfalls des Platindoppelsalzes.

Die mit Kupferoxyd ausgeführte Verbrennung ergab für:

0,2440 gr, Substanz
0,5126 gr. CO_2 = 0,1398 gr. C = 57,3 %.
0,0571 gr. H_2O = 0,00634 gr. H = 2,6 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,5 %	57,3 %
H = 2,5 %	2,6 %.

Stickstoffbestimmung:

0,3285 gr. Säure ergaben:
10,8 Ccm = 3,69 % Stickstoff, Barometerstand 728 mm, Temp. 16° C.

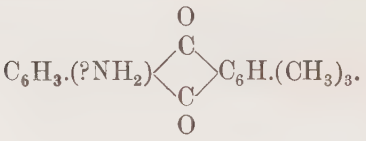
Berechnet:	Gefunden:
N = 3,7 %	3,69 %.

Reduction des Mononitroanthrachinons II.

Die Reduction wurde vorgenommen zuerst probeweise in alkalischer und dann in saurer Lösung und wurde beide Mal das gleiche Product erhalten.

Das Endproduct blieb nach dem nachbeschriebenen Verfahren ein:

Monoamidotrimethylanthrachinon:



Das rohe Nitroanthrachinon wurde in heissem Eisessig gelöst und die Lösung auf Zusatz von Zinn und etwas concentrirter Salzsäure etwa 2 Stunden gekocht. Die ursprünglich gelbgrüne Lösung wurde rasch roth und behielt diese Farbe auch bei längerer Einwirkung bei. Die Lösung ergab in Wasser gegossen einen kirschrothen Niederschlag, der, nachdem mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, ein dunkelrothes Pulver darstellte. Dasselbe war unlöslich in Aether und Petroläther, reichlich löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Dasselbe wurde am besten gereinigt durch Verdünnung der gesättigten alkoholischen Lösung mit Wasser, worauf nach einigem Stehen das Product sich als undeutlich krystallinische Masse abschied.

Dieselbe schmolz bei 154° C. und sublimirte unter starker Verkohlung in dunkelrothen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 156° C.

Die mit Kupferoxyd angeführte Verbrennung ergab für:

0,2605 gr. Substanz
0,7395 gr. CO_2 = 0,2016 gr. C = 77,4 %.

0,1290 gr. H_2O = 0,0143 gr. H = 5,5 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,9 %	77,4 %
H = 5,65 %	5,5 %.

Stickstoffbestimmung:

0,3235 gr. Substanz ergaben:
13,2 Ccm Stickstoff = 4,8 %, Barometerstand: 736 mm, Temperatur = 12° C.

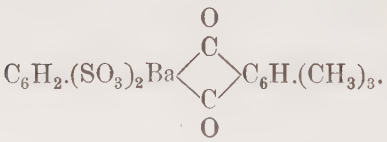
Berechnet:	Gefunden:
N = 5,2 %	4,8 %.

Sulfonirung des Trimethylanthrachinons.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, ergab die Sulfonirung des Anthrachinons nur wenig Resultate, indem das Anthrachinon sich nur äusserst schwer und blos mit Zusatz von sehr viel Schwefelsäureanhydrid sulfonirte, dabei aber durch das Schwefelsäureanhydrid viel Substanz zerstört wurde.

Nach nachstehender Methode wurde in kleiner Menge das Baryumsalz einer

Trimethylanthrachinondisulfonsäure:



erhalten.

Zunächst wurde eine Sulfonirung versucht durch Lösung des Trimethylanthrachinons in rauchender Schwefelsäure.

Die kirschrothe Lösung wurde zwei Tage bei einer Temperatur von 40—50° C. stehen gelassen, hierauf unter Umrühren vorsichtig in Wasser gegossen; es fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich, nachdem ge-

trocknet, sublimirt als unverändertes Anthrachinon vom Schmelzpunkt 162° C. erwies.

Das Filtrat wurde heiss neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und in die Mischung längere Zeit Dampf eingeleitet. Die von schwefelsaurem Baryt und überschüssigem kohlensauren Baryt abfiltrirte und eingedampfte Lösung ergab beim Eindampfen keinen Rückstand, es hatte also eine Sulfonirung nicht stattgefunden.

Das ausgefallene unveränderte Anthrachinon ergab auch annähernd wieder das angewandte Gewicht.

Ich versuchte nun zu sulfoniren mit Zusatz von Schwefelsäureanhydrid. Zu diesem Zweck löste ich 5 gr. Anthrachinon in 100 gr. rauchender Schwefelsäure und trug nach und nach bei einer Temperatur von ca. 40—50° C. 60 gr. geschmolzenes Schwefelsäureanhydrid ein. Die Lösung wurde 3 Tage bei 50° C. stehen gelassen. Es entwickelte sich ein starker Geruch nach schwefliger Säure, fand also schon eine theilweise Zerstörung (Oxydation) des Anthrachinons statt.

Noch höhere Temperaturen ergaben noch stärkere Entwicklung von schwefliger Säure.

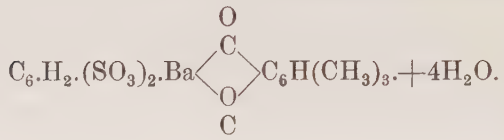
Die rothbraune Lösung wurde nun äusserst vorsichtig unter ständigem Umrühren in dünnem Strahl in viel Wasser gegossen und noch warm filtrirt.

Der Niederschlag (braungelbe Blättchen) sublimirte in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164° C., war also unverändertes Anthrachinon und betrug 3 gr., also den grössten Theil der angewandten Substanz.

Das röthliche Filtrat wurde heiss mit reinem kohlensaurem Baryt neutralisirt, einige Stunden Dampf eingeleitet und heiss filtrirt.

Das Filtrat eingedampft bis fast zur Trockene und dann über Schwefelsäure abgedunstet, ergab nach einigen Tagen bräunliche Krystallblättchen von

Trimethylanthrachinondisulfonsaurem Baryum:



Krystallwasserbestimmung:

0,3215 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,0370 gr. Krystallwasser =
11,6 % Krystallwasser,
entsprechend 4 Mol. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
11,8 %	11,6 %.

Barytbestimmung:

Durch Abglühen des Barytsalzes unter Zusatz von Schwefelsäure und Wägung als Baryumsulfat.

0,2840 gr. angewandtes (wasserfreies) Salz ergaben: 0,1350 gr. $BaSO_4$ = 28 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
25,2 %	28 %.

Die erzielte Ausbeute an Barytsalz war leider eine zu geringe, um weitere Versuche mit der Sulfonsäure anstellen zu können; ich erhielt nämlich von 10 gr. Anthrachinon blos 0,6 gr. sulfonsauren Baryt.

Reductionsversuche mit dem (1.2.4.)Trimethylanthrachinon.

Durch Reduction des Trimethylanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak erhielten Elbs und Beyer in geringer Menge einen Kohlenwasserstoff, der in weissen Blättchen krystallisirte, bei 62° C. schmolz und mit Pikrinsäure ein bei 134° C. schmelzendes, in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat bildete.

Die Ausbeute war jedoch eine zu geringe, um weitere Untersuchungen zu gestatten.

Durch eine neue Modification der Reduction nämlich durch Zusatz von etwas ammoniakalischer Kupfercarbonatlösung zu dem Gemenge von Zinkstaub und Ammoniak gelang es den Kohlenwasserstoff in grösserer Menge zu erhalten und eingehendere Untersuchungen über denselben anzustellen, wie sie in der Folge beschrieben sind.

Die Reduction des Anthrachinons erfolgte in nachstehender Weise:

Je 5 gr. Anthrachinon wurden in fein pulverisirtem Zustande mit der 6fachen Menge Zinkstaub innig gemengt und mit etwa 200 Ccm concentrirtem Ammoniak übergossen.

Nach Zusatz von etwa 5 Ccm. einer gesättigten Lösung von basischem Kupfercarbonat in concentrirtem Ammoniak wurde das Gemenge unter häufigem Umschütteln gelinde erwärmt.

Die Mischung färbte sich schon nach kurzer Zeit intensiv blutroth, entfärbte sich jedoch bald wieder. Es wurde nun noch 6 Stunden gekocht, wobei das Reductionsgemenge durch Zusatz von etwas concentrirtem Ammoniak und Kupfercarbonatlösung von Zeit zu Zeit erneuert wurde, bis die überstehende Flüssigkeit eine schwach grüne Färbung angenommen.

Nach dem Erkalten wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand durch wiederholtes Ausschütteln mit kaltem Wasser, Filtriren und Auswaschen des Rückstandes auf dem Filter von Ammoniak befreit und über Schwefelsäure getrocknet.

Die abgegossene Flüssigkeit ergab auf Ansäuerung mit Salzsäure eine weisse Trübung, schien also in Spuren phenolartige Körper zu enthalten.

Der getrocknete Rückstand wurde durch wiederholtes mehrstündiges Kochen mit Alkohol von 96 % ausgezogen. Die alkoholische Lösung war weingelb und zeigte starke blauviolette Fluoreszens.

Das Reductionsproduct wurde nun durch wiederholtes theilweises Eindampfen der alkoholischen Lösung und Abfiltriren der jeweils sich nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle fractionnirt zum Krystallisiren gebracht.

Die erste Fraction ergab glänzende weisse Blättchen, die bei 64° C. schmolzen. Weitere Fractionen zeigten schon etwas gelbe Färbung mit zwischen 59—62° C. schwankenden Schmelzpunkten.

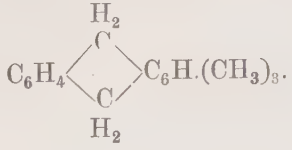
Die letzten Fractionen ergaben neben weissen Blättchen ölige, gelbbraune Tröpfchen, von denen eine Trennung nur durch Ueberführung in das Pikrat erreicht werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde die concentrirte alkoholische Lösung des Restes mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt und das nach einiger Zeit ausgeschiedene rothbraune Pikrat mit einer verdünnten Sodalösung unter gelindem Erwärmen zersetzt.

Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die weissen Krystallblättchen färbten sich am Sonnenlichte, besonders wenn noch etwas feucht, rasch gelb und wurde der Kohlenwasserstoff deshalb an einem dunklen Orte der Krystallisation überlassen und getrocknet. Die Gesammtausbeute an Reductionsproduct betrug 20—25 % des angewandten Anthrachinons.

Die von dem Kohlenwasserstoff mit Kupferoxyd wiederholt ausgeführten Verbrennungen, worüber nachstehenden Resultate ergaben durchweg einen höheren Kohlenstoffgehalt als dem Trimethylanthracenhydrür zukäme.

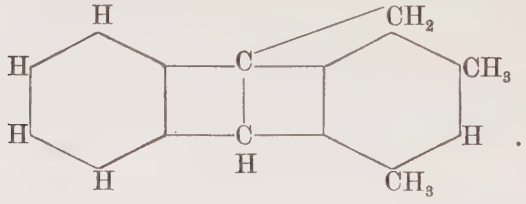
Trimethylanthracenhydrür:



Berechnet: C = 91,8 %
H = 7, %.

Ferner erwies sich der Kohlenwasserstoff als ein vom Trimethylanthracen ganz verschiedener Körper. Letzteres war von Beyer durch trockene Destillation der Pseudocumoylbenzoësäure mit Zinkstaub und Umkrystallisiren aus Petroläther in weissen, stark fluorescirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 244° C. erhalten worden.

Die zuletzt mit dem aus den ersten Fractionen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtem Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 64° C. mit aller Sorgfalt ausgeführten Analysen liessen auf ein Condensationsproduct von nachstehender Structurformel schliessen, welche auch mit den im Folgenden beschriebenen Reactionen im besten Einklang steht:



Berechnet: C = 93,6 %
H = 6,4 %.

Die Verbrennungen ergaben für Substanz verschiedener Darstellung:

0,2784 gr. angewandte Substanz:
0,9504 gr. CO_2 = 0,2592 gr. C = 93,1 %.

0,1855 gr. H_2O = 0,0205 gr. H = 7,1 %.

0,1620 gr. angewandte Substanz:
0,5548 gr. CO_2 = 0,1513 gr. C = 93,4 %.

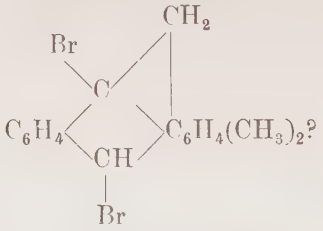
0,0920 gr. H_2O = 0,01022 gr. H = 6,3 %.

0,1066 gr. angewandte Substanz:
0,3624 gr. CO_2 = 0,09892 gr. C = 92,8 %.

0,0716 gr. H_2D = 0,00795 gr. H = 7,5 %.

Bromirung des Kohlenwasserstoffs.

Durch Bromirung des im Vorhergehenden beschriebenen Kohlenwasserstoffs wurde ein Product von folgender Zusammensetzung erhalten:



Dabei wurde wie folgt verfahren:

5 gr. Kohlenwasserstoff wurden in absolut wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und tropfenweise aus einer Stehbürette unter Umschütteln und Kühlen mit kaltem Wasser 2,5 Ccm Brom (d. i. 4 Atome Brom auf 1 Mol. Substanz) zugegeben. Das Brom verschwindet unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen nach kurzer Zeit vollständig. Das Reactionsgemenge wird nun an einem kühlen, dunklen Orte über gebranntem Kalk zur Aufnahme von Feuchtigkeit und Bromwasserstoff und über Paraffin zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs der Krystallisation überlassen. Nach mehr-

tägigem Stehen schieden sich grosse, weingelbe, durchsichtige, gut ausgebildete, prismatische Krystalle aus, die zwischen Filtrirpapier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dieselben schmolzen bei 105° C. unter Zersetzung.

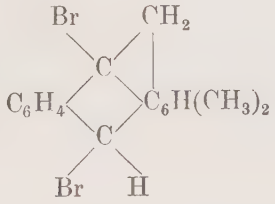
Die Krystalle werden an der Luft, besonders wenn dem Lichte ausgesetzt, rasch grün bis undurchsichtig schmutzig grünbraun und zerfallen schliesslich unter Entwicklung von Bromwasserstoff in ein braunes Pulver.

Die Krystalle wurden fractionsweise durch Abgiessen der Mutterlauge beseitigt, da die später sich ausscheidenden Krystalle immer unreiner und zuletzt nur mit viel zäher Substanz behaftet, sich ausschieden.

Die Gesammtausbeute an schönen Krystallen betrug 40 % des angewandten Kohlenwasserstoffs. Dieselben waren leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Petroläther.

Die wiederholt ausgeführten Analysen, von denen nachstehend die Resultate, ergaben, jedenfalls in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Substanz, keine übereinstimmenden Resultate und konnten nur feststellen, dass die Substanz 2 Atome Brom enthalten musste.

Für einen Körper von folgender Zusammensetzung:



wurden berechnet:

C = 54,0 %
H = 3,7 %
Br = 42,3 %.

Die Analysen ergaben für:

0,2095 gr. angewandte Substanz:
0,1935 gr. AgBr = 0,08234 gr. Br =
39,03 %.

0,2120 gr. angewandte Substanz:
0,4290 gr. CO_2 = 0,1172 gr. C =
55,2 %.

0,0408 gr. H = 0,00954 gr. H =
4,5 %.

0,2980 gr. angewandte Substanz:
0,1805 gr. Ag im Wasserstrom reduzirt =
0,1340 gr. Br =
44,9 %.

0,2030 gr. angewandte Substanz:
0,3599 gr. CO_2 = 0,09791 gr. C =
48,1 %.

0,0736 gr. gr. H_2O = 0,00818 gr. H =
4,02 %.

In der Erwartung, dass durch Oxydation des vorstehenden Bromproductes ein beständigeres und genau zu untersuchendes Product erhalten werden könnte, wurde zur Oxydation desselben geschritten.

Oxydation des bromirten Kohlenwasserstoffs.

Zu diesem Zwecke wurden 5 gr. der vorher fein pulverisirten gelbgrünen Krystalle durch Kochen in etwa 200 Ccm Eisessig gelöst und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln eine Lösung von $5^1/_2$ gr. Chromsäure (d. i. 4 Mol. Chromsäure auf 1 Mol. Substanz) in Eisessig zugegeben. Hierauf wurde das Gemisch noch etwa $^1/_4$ Stunde gelinde erwärmt, bis dasselbe eine rein dunkelgrüne Farbe angenommen. Die erkaltete Flüssigkeit wird unter Umrühren in das etwa 5fache Volumen kaltes Wasser gegossen und der ausgeschiedene weisse Niederschlag nach dem Absitzen filtrirt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Der getrocknete Niederschlag in reinem, wasserfreien Aceton gelöst hinterlässt beim Verdunsten das Oxydationsproduct als kleine gelbliche drüsenförmige Krystalle, die bei 115° C. sich bräunen und bei 130° C. unter Zersetzung schmelzen.

Die Ausbeute an reinem Oxydationsproduct betrug ca. 35 % des angewandten Bromkohlenwasserstoffs.

Mit starker Sodalösung gekocht, löst sich das Product mit gelber Farbe und fällt auf Ansäuerung mit

Salzsäure als weisser krystallinischer Niederschlag wieder aus, zeigt also alle Eigenschaften einer Carbonsäure.

Mit Zinkstaub und starker Kalilauge gekocht, entstand eine starke rothe Färbung, die beim Schütteln mit viel lufthaltigem Wasser wieder verschwand; aus diesem Filtrat fällt ein weisser Niederschlag auf Ansäuerung.

Die Substanz gab also auch deutlich die Anthrachinonreaction.

Brombestimmung:

Dieselbe wurde durch Abglühen der Substanz mit reinem, pulverisirtem Kalk, Auflösen des Ganzen in chlorfreier Salpetersäure, Abfiltriren der Kohle, Fällung des Brom im Filtrat mit Silbernitrat und Wägung des Bromsilbers vorgenommen.

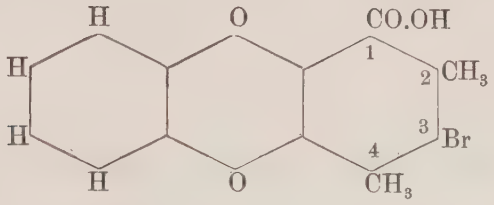
0,2196 gr. Substanz ergaben:
0,1161 gr. AgBr = 0,04941 gr. Br =
22,4 %.

Die mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale ausgeführte Verbrennung ergab auf:

0,1683 gr. angewandte Substanz:
0,3504 gr. CO_2 = 0,09556 gr. C =
56,8 % C.

0,0575 gr. H_2O = 0,006395 gr. H =
3,8 % H,
bleiben Rest 17,0 % O.

Für folgende Formel, welche sowohl der Eigenschaft als Carbonsäure als auch als Anthrachinon entspricht:



berechnen sich:	Gefunden:
56,8 % C	56,8 % C
3,1 % H	3,8 % H
22,3 % Br	22,4 % Br
17,8 % O	17,0 % O.

Die Ortsstellung in obiger Formel für Brom, sowie für die Carboxylgruppe ist dabei willkürlich angenommen; bestimmt ist durch die Reactionen blos, dass eine Monobromdimethylanthrachinonmonocarbonsäure vorliegt, bei der die Seitenketten dem nämlichen Kern angehören.

Behandlung des Bromkohlenwasserstoffs mit alkoholischer Kalilauge.

Zu diesem Zweck wurden 5 gr. der fein pulverisirten gelbgrünen Krystalle des Bromproductes in siedendem Alkohol von 96 % gelöst, was nach 2stündigem Kochen grösstentheils erreicht war und dann eine heiss gesättigte wässerige Lösung von 20 gr. reinem Aetzkali unter Umschütteln zugegeben.

Die gelbe alkoholische Lösung färbte sich bald orangeroth und nach 6stündigem Kochen unter dem Rückflusskühler schied sich aus der heiss abfiltrirten Lösung beim Erkalten ein farbiger, orangegelber Niederschlag aus. Derselbe wurde mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden in ganz kleiner Menge zuerst sich ausscheidend kleine orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 178° C. erhalten, von denen eine Brombestimmung gemacht wurde. Zu einer vollkommenen Analyse genügte die Ausbeute an reiner Substanz nicht (blos 0,08 gr.).

Der später durch Verdunsten als orangegelber Rückstand verbleibende Rest der Substanz wurde durch Oxydation weiter verarbeitet, weil für sich zur Analyse unbrauchbar.

Durch die alkoholische Kalilauge wurde dem Bromkohlenwasserstoff jedenfalls 1 Atom Brom entzogen, worauf die Brombestimmung sowie das Vorhandensein von Brom in der Oxydationsflüssigkeit hinwiesen.

Die Substanz zeigte mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht, deutliche Rothfärbung (Anthrachinonreaction).

Brombestimmung:

Ausgeführt durch Abglühen mit Kalk.

0,0574 gr. Substanz ergaben:
0,0420 gr. AgBr = 0,01702 gr. Br =
29,6 %.

Das aus diesem Product durch Oxydation, wie im Folgenden beschrieben, erhaltene Product erwies sich in Folge seiner besseren Krystallisationsfähigkeit als zur Analyse weit geeigneter.

Oxydation des mit alkoholischer Kalilauge behandelten Bromkohlenwasserstoffs.

4 gr. des orangegelben Productes wurden fein pulverisirt in 200 Ccm siedendem Eisessig gelöst, eine concentrirte Lösung von 5 gr. Chromsäure in Eisessig unter Umschütteln zugesetzt und das Gemisch noch $^1/_4$ Stunde schwach erwärmt.

Beim Eingiessen in Wasser der erkalteten Flüssigkeit fällt ein weisser, flockiger Niederschlag, der filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in heissem, trockenem fractionnirtem Aceton gelöst wurde.

Beim langsamen Verdunsten scheidet sich das Oxydationsproduct in schwefelgelben, glänzenden Nadeln aus, die bei 196° C. ohne Zersetzung schmelzen und sehr beständig sind.

Dieselben waren unlöslich in Sodalösung und Kalilauge und gaben mit Zinkstaub und Kalilauge die rothe Anthrachinonreaction. Auf Ansäuerung der vom Zinkstaub abfiltrirten rothen Lösung fällt ein schwacher weisser Niederschlag.

Das Product war also keine Carbonsäure, scheint aber durch Reduction zu einer Anthracencarbonsäure zu werden und liess durch diese Eigenschaften und die nachfolgenden Analysen auf ein Lacton schliessen.

Brombestimmung:

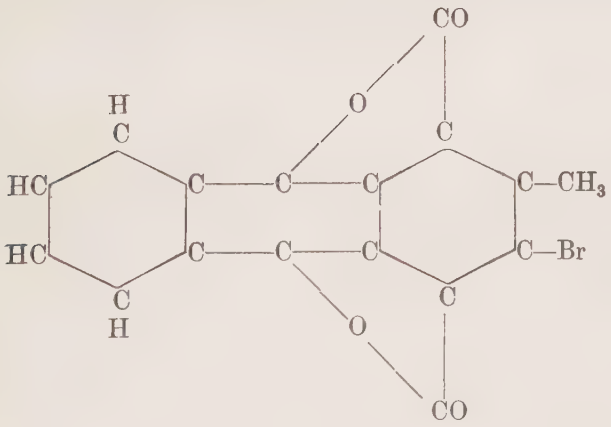
Mit Calciumoxyd ausgeführt:
0,0672 gr. Substanz ergaben:
0,0369 gr. AgBr = 0,0157 gr. Br =
21,9 % Br.

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale wurden erhalten aus:

0,1080 gr. Substanz
0,2249 gr. CO_2 = 0,06134 gr. C =
56,8 % C.

0,0334 gr. H_2O = 0,00371 gr. H =
3,2 % H
bleiben Rest 18,1 % O.

Berechnet wurden für folgende Formel des ist für ein Monobrommonomethylanthrachinondicarbonsäure-Lacton:



Berechnet:	Gefunden:
57,5 % C	56,8 % C
1,9 % H	3,2 % H
22,5 % Br	21,9 % Br
18,1 % O	18,1 % O.

Aus Mangel an Substanz in Folge der zu geringen Ausbeuten mussten weitere Untersuchungen über diesen Körper unterbleiben.

Die bisher über das (1.2 4.)-Trimethylanthrachinon ausgeführten Untersuchungen ergaben in Nachstehendem kurz zusammengestellte Resultate:

Beyer erhielt:

Durch Oxydation des Anthrachinons mit verdünnter Salpetersäure die:

(I.2.4.)-Anthrachinontricarbonsäure.

Aus dieser durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak die:

(I.2.4.)-Anthracentricarbonsäure.

Durch Destillation der Orthopseudocumoylbenzoësäure mit Zinkstaub das:

(I.2.4.)-Trimethylanthracen.

Nach meiner vorliegenden Arbeit wurden erhalten:

Aus dem(1.2.4.)-Trimethylanthrachinon mit Schwefelsäure und Kaliumnitrat ein:

Mononitro(I.2.4.)-trimethylanthrachinon,

welches durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in die:

Mononitro(I.2.4.)-anthrachinontricarbonsäure

übergeht.

Die letztere ergab durch Reduction mit Zinnchlorür und Kalilauge die entsprechende:

Monoamido(I.2.4.)-anthrachinontricarbonsäure.

Mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,54 entsteht aus (1.2.4.)-Trimethylanthrachinon ein:

Dinitro(I.2.4.)-trimethylanthrachinon,

welches mit verdünnter Salpetersäure zu der entsprechenden:

Dinitro(I.2.4.)-anthrachinontricarbonsäure

oxydirt wird.

Mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 wird erhalten aus (1.2.4.)-Trimethylanthrachinon ein zweites:

Mononitro(I.2.4.)-trimethylanthrachinon.

Dieses geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure über in die:

Mononitro(I.2.4.)-anthrachinontricarbonsäure II,

welche durch Reduction mit Zinnchlorür und Kalilauge eine:

Monoamidoanthrachinon(I.2.4.)-tricarbonsäure II

liefert.

Aus dem Mononitro(1.2.4.)-trimethylanthrachinon II entsteht durch Reduktion ein:

Monamido(I.2.4.)-trimethylanthrachinon II.

Rauchende Schwefelsäure erzeugt aus dem (1.2.4.)-Trimethylanthrachinon eine:

(1.2.4.)-Trimethylanthrachinondisulfonsäure.

Durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub unter Zusatz von ammoniakalischer Kupfercarbonatlösung bildet sich aus (1.2.4.)-Trimethylanthrachinon nicht (1.2.4.)-Trimethylanthracen, sondern ein:

condensirter Kohlenwasserstoff

vom Schmelzpunkt 64° C., der mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung ein **zweifach gebromtes Product** liefert.

Dieses Bromproduct geht durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung über in eine:

Monobromdimethylanthrachinonmonocarbonsäure.

Wenn man das Bromprodukt mit alkoholischer Kalilauge kocht und die dadurch erhaltene Substanz mit Chromsäure oxydirt, so erhält man eine Verbindung, deren Eigenschaften und Zusammensetzung dafür sprechen, dass sie ein:

Monobrommonomethylanthrachinontricarbonsäurelakton

ist.

Vorliegende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. Ad. Claus auf Veranlassung des Herrn Professor Elbs zu Anfang des Sommersemesters 1887 begonnen und Ende Wintersemester 1887/88 beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, als auch im Besonderen Herrn Professor Dr. K. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1888.

DER VERFASSER.